Über
asymm. disubstituierte Acetone

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Heinrich Vagt

aus Rostock

Rostock

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei Adlers Erben, G. m. b. H.

1927

Referent: Professor Dr. R. Stoermer.

Dem Andenken meines verstorbenen Vaters
und meiner Mutter

gewidmet.

Stoermer und Riebel[1]) haben aus Milchsäureester und Arylmagnesiumbromid asymm. disubstituierte Propylenglykole dargestellt und aus diesem durch Wasserabspaltung Ketone erhalten. Der Reaktionsverlauf sei durch nachfolgende Gleichung wiedergegeben.

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOR + MgBrAr \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(-OMgBr)(-OR)(-Ar)$$

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(-OMgBr)(-OR)(-Ar) + MgBrAr \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(-OMgBr)(-Ar)(-Ar) + Mg(OR)Br$$

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(-OMgBr)(-Ar)(-Ar) + HOH \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(-OH)(-Ar)(-Ar) + Mg(Br)(OH)$$

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)\,Ar_2 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot CH\,Ar_2 + H_2O$$

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, analoge Glykole darzustellen und dabei möglichst den Mechanismus der Pinakolin-Umwandlung aufzudecken, sowie andererseits festzustellen, ob die Radikalwanderung immer im gleichen Sinne vor sich geht. Dies Thema erschien von um so größerem Interesse, da in neuerer Zeit Tiffeneau[2]), Danilow[3])

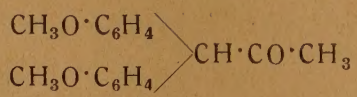
[1]) Stoermer, B. 39, 2301 (1906).
[2]) Tiffeneau u. Oréchow, C. 1926, I, 1984.
[3]) Danilow, C. 1926, I, 2793.

und Mc. Kenzie[1]) eingehende Versuche über die Umwandlungsmöglichkeiten von ähnlich gebauten Glykolen veröffentlicht haben. Die Ergebnisse dieser Autoren sollen im Verlaufe dieser Arbeit vergleichsweise erwähnt und diskutiert werden.

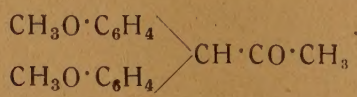
Stoermer und Riebel[2]) wählten als Arylkomponenten Phenyl-, o- und p-Tolylgruppen.

Nachstehend wurden als Arylrest das o- und p-Anisyl ausersehen. Möglicherweise war durch diese anderen Substituenten im Arylrest leichter ein Aufschluß über den Reaktionsmechanismus herzuleiten. Es wurden folgende Ketone dargestellt, bei deren Bildung vorläufig noch der gleiche Reaktionsverlauf, wie Stoermer und Riebel[2]) ihn angeben, angenommen sei:

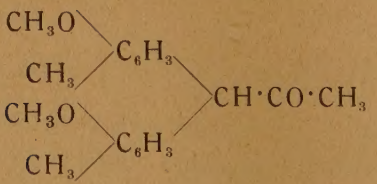
1. **asymm. p-Dianisylaceton Smp. 72°**



2. **asymm. o-Dianisylaceton Smp. 112°**



3. **asymm. Homo-o-Dianisylaceton Smp. 76°.**



Stoermer und Riebel[2]) haben gefunden, daß das asymm. Diphenylpropylenglykol beständig ist, während das p-Ditolylpropylenglykol sehr leicht und das o-Ditolylpropylenglykol sofort unter Wasserabspaltung in Keton übergeht.

[1]) Mc. Kenzie u. Dennler, C. 1926, II, 1855.
[2]) Stoermer, B. 39, 2301 (1906).

Auch meine Glykole zeigen eine verschiedene Beständigkeit. So wurde bei der Darstellung des p-Dianisylpropylenglykols sofort das Keton erhalten. Nur einige Male gelang es, das

asymm. p-Dianisylpropylenglykol Smp. 108°

$$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$$

in geringen Mengen zu isolieren. Da die Magnesiumverbindung durch Säuren zersetzt worden war, die die Wasserabspaltung begünstigen konnte, wurde mit ammonalkalischer Chlorammonlösung zersetzt. Auch hierbei wurde sofort Wasser abgespalten und das p-Dianisylaceton erhalten.

Im Gegensatz zur Paraverbindung wurde das

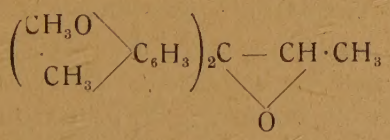
asymm. o-Dianylpropylenglykol Smp. 110°

$$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$$

in guter Ausbeute erhalten. Wie im späteren Teil[1]) der Arbeit noch erwähnt werden wird, existiert zu dieser Substanz vom Smp. 110° noch ein dimorphes Glykol vom Smp. 123°.

Bei der homologen Orthoverbindung — in Parastellung zum OCH_3 befindet sich eine CH_3-Gruppe — wurde an Stelle des Glykols das

asymm. Homo-o-Dianisylpropylenoxyd Smp. 136°



erhalten. Hier war durch Wasserabspaltung das Oxyd entstanden, das sich durch Molekulargewichtsbestimmung als monomolekular erwies. Durch Kochen mit Wasser ließ es sich nicht in das Glykol überführen.

Aus diesen Versuchen kann man folgern, insbesondere

[1]) Vgl. S. 15.

wenn man die Ergebnisse von Stoermer und Riebel[1]) in Betracht zieht, daß die Einführung von Substituenten in den Phenylrest die Umwandlung der Glykole in Ketone begünstigt. In welchem Maße dies geschieht, hängt aber zweifellos von der Art und Stellung des jeweiligen Substituenten ab. Denn die Methoxygruppe in Parastellung begünstigt ebenso wie die Methylgruppe die Umwandlung von Glykol in Keton, während die Methoxygruppe in Orthostellung im Gegensatz zur Methylgruppe keinen oder nur geringen Einfluß auf diese Reaktion hat. Eine Gesetzmäßigkeit über den Einfluß der Substituenten konnte aber wegen der geringen Zahl der bekannten Derivate nicht abgeleitet werden.

Die Umwandlung der Glykole in Ketone hatten Stoermer und Riebel durch Erhitzen mit viel Wasser und wenigen Tropfen HCl auf 180° erreicht. Bei vorliegenden Körpern wurden zwei andere Methoden in Anwendung gebracht, die sich als sehr zweckmäßig erwiesen.

1. **Erhitzen mit 10 %iger Schwefelsäure.**

Diese Methode, die schon von Tiffeneau[2]) und anderen Autoren mit Erfolg angewandt wurde, besitzt den Vorteil, daß man größere Mengen Glykol quantitativ in Keton umwandeln kann. Außer dem o- und Homo-o-Dianisylaceton wurde auch das Riebelsche Diphenylaceton auf diesem Wege erneut dargestellt.

2. **Destillation unter gewöhnlichem Druck.**

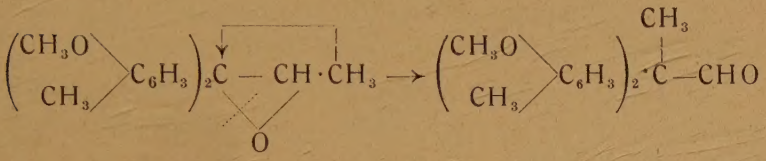
Diese Art der Umwandlung war, wie wir später sehen werden[3]), deswegen von besonderem Interesse, weil dadurch eindeutig festgestellt wurde, daß die Umwandlung von Glykol in Keton auch ohne chemischen Einfluß vor sich geht. Es wurden durch Destillation erhalten Diphenylaceton, o- und Homo-o-Dianisylaceton.

Wie schon im Anfang der Arbeit erwähnt wurde, war

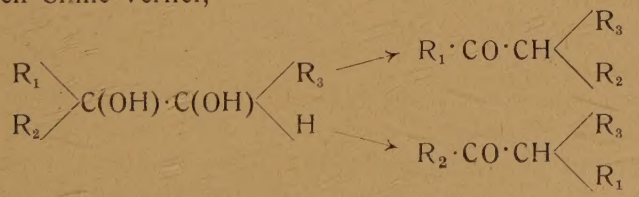
---

[1]) Stoermer, B. 39, 2301 (1906).
[2]) Tiffeneau u. Oréchow, C. 1921, III, 1085.
[3]) Vgl. S. 8.

der Mechanismus der Umlagerung von besonderem Interesse. Für den Einblick in den Reaktionsverlauf war eine Beobachtung von großer Wichtigkeit. Bei der Destillation des Homo-o-Dianisylpropylenoxyds ging ein dickflüssiges Öl über, das die charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde zeigte. Die Bildung eines Aldehyds läßt sich nur derart erklären, daß durch Wanderung der Methylgruppe ein trisubstituierter Acetaldehyd entstanden ist.



Bei den nächsten Destillationen wurde als Hauptprodukt das Keton erhalten, während der Aldehyd nur in sehr geringen Mengen vorhanden war. Dieser Umstand konnte seine Ursache darin haben, daß der Aldehyd nicht als Nebenprodukt, sondern als Zwischenprodukt der Umwandlung von Glykol in Keton aufzufassen sei. Zum Vergleich seien die Forschungsergebnisse einiger Autoren in neuerer Zeit kurz erwähnt. Tiffeneau[1]), Danilow[2]) und Mc. Kenzie[3]) haben bei der Umwandlung von Glykolen in Ketone Radikalwanderungen festgestellt, die nach Art und Stellung der jeweiligen Radikale in dem einen oder anderen Sinne verlief,



und die sie einfach als Semipinakolinumlagerung auffaßten. Außerdem erhielten oben erwähnte Autoren einerseits aus

[1]) Tiffeneau u. Oréchow, C. 1926, I, 1984.

[2]) Danilow, C. 1923, III, 760; derselbe, C. 1926, I, 2793; derselbe, B. 59, 377 (1926).

[3]) Mc. Kenzie und Dennler, C. 1926, II, 1855.

Glykolen bzw. Oxyden trisubstituierte Aldehyde, andererseits aus diesen Aldehyden durch Radikalwanderung Ketone. Hierbei stellte T i f f e n e a u fest, daß die aus den Glykolen über die Aldehyde dargestellten Ketone dieselben waren wie diejenigen Ketone, die direkt aus den Glykolen erhalten wurden. Hieraus zog Tiffeneau den Schluß, daß die Dehydratisierung von trisubstituierten Glykolen allgemein in zwei Phasen verläuft.

1. Übergang von Glykolen in trisubstituierte Aldehyde unter Abspaltung von Wasser und Radikalwanderung.

2. Übergang dieser Aldehyde in Ketone unter Radikalwanderung, wobei er noch folgende Zwischenprodukte für wahrscheinlich hielt:

$$(R)_2 \cdot C(OH) \cdot CH(OH) \cdot R \rightarrow (R)_3 \cdot C \cdot CHO + H_2O$$

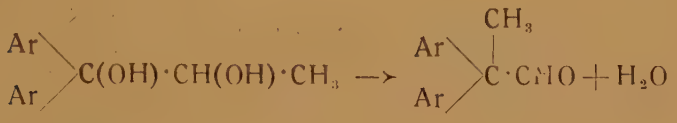
$$(R)_3C \cdot CHO \rightarrow (R)_3C \cdot CH(OH) \cdot SO_4H \rightarrow (R) \cdot (R) \cdot (R) \cdot C \cdot C \cdot SO_4H$$

$$(R)_2C = CRSO_4H \rightarrow (R)_2CH \cdot CO \cdot R$$

Diese Theorie, für die sich auch M c. K e n z i e[1]) ausgesprochen hat, sagt aber dasselbe aus, was auf Grund meiner Beobachtungen angenommen werden kann, nämlich die intermediäre Bildung eines trisubstituierten Aldehyds. Das Auftreten von Aldehyd einmal in größerer Menge und sonst in Spuren kann nur auf diese Weise einwandfrei erklärt werden und kann als Stütze für die Richtigkeit dieser Theorie angesehen werden. Auch die bei derartigen Umwandlungen auftretenden Radikalwanderung läßt sich durch diese Auffassung in einfacher Weise deuten. Den Mechanismus muß man wohl hiernach in derselben Weise annehmen wie bei Tiffeneau, nur kommen die von Tiffeneau angenommenen Zwischenprodukte mit Schwefelsäure oder andere Additionsprodukte hier nicht in Betracht, da hier ja die Umwandlung von Glykol in Keton bei allen Körpern durch Destillation, also ohne irgend einen chemischen Einfluß, erreicht wurde.

[1]) Mc. K e n z i e und D e n n l e r, C. 1926, II, 1855.

Der Reaktionsverlauf würde dann durch folgende Gleichung wiedergegeben:



I.

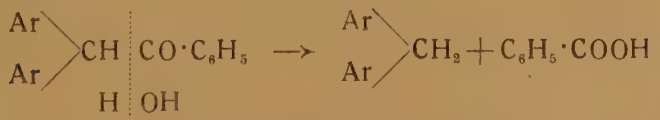
II.

Im Falle I wäre ein Acetonderivat entstanden, im Falle II ein Acetophenonderivat. Um festzustellen, in welchem Sinne die Radikalwanderung vor sich geht, wurde die Konstitution der dargestellten Ketone bestimmt.

1. durch Spaltung mit alkoholischer Kalilauge,
2. durch Kondensation mit Benzaldehyd.

I. Spaltung mit alkoholischer Kalilauge.

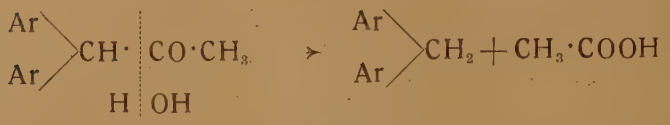
Oréchow und Tiffeneau[1]) haben gezeigt, daß disubstituierte Acetophenone durch alkoholische Kalilauge in folgender Weise gespalten werden:



Es entstehen durch Hydrolyse ein Methanderivat und Benzoesäure.

[1]) Tiffeneau und Oréchow, C. 1921, III, 1085.

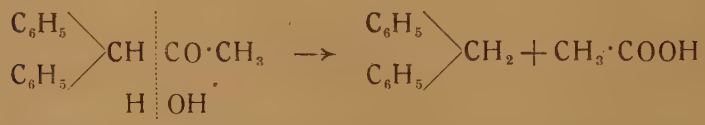
Aus einem Acetonderivat muß dann entstehen:



ein Methanderivat und Essigsäure. Es läßt sich also aus den Spaltungsstücken der Bau der Ketone bestimmen.

a) **asymm. Diphenylaceton.**

Das asymm. Diphenylaceton wurde durch alkoholische Kalilauge bei 100° in Diphenylmethan und Essigsäure gespalten.



Die angenommene Konstitution ist somit sichergestellt.

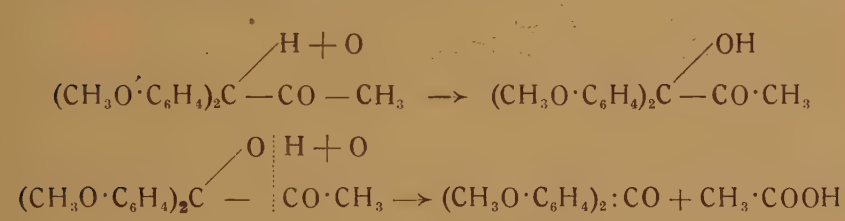
b) **asymm. p-Dianisylaceton.**

Überraschend verlief die Spaltung bei diesem Keton. Das asymm. p-Dianisylaceton wurde durch alkoholische Kalilauge bei 100° gespalten in p-Dianisylketon Smp. 144° und Essigsäure. Daß hier tatsächlich das Keton entstanden war, wurde durch Mischprobe mit dem auf anderem Wege dargestellten p-Dianisylketon sichergestellt. Ebenso wurde das zugehörige Oxim[1]) Smp. 133° dargestellt. Ein Zwischenprodukt konnte nicht isoliert werden; denn beim kurzen Erwärmen des p-Dianisylacetons mit alkoholischer Kalilauge wurde neben dem p-Dianisylketon nur das Ausgangsketon erhalten. Zur Erklärung dieses Oxydationsprozesses könnte man annehmen, daß bei der Spaltung erst p-Dianisylmethan entsteht und dieses dann durch die alkoholische Kalilauge zum Keton oxydiert wird. Nun hat Tiffeneau[2]) bei der Spaltung des p-Dianisylacetophenons p-Dianisylmethan und Benzoesäure nachgewiesen. Das p-

[1]) Bösler, B. 14, 328 (1881).
[2]) Tiffeneau und Oréchow, C. 1921, III, 1085.

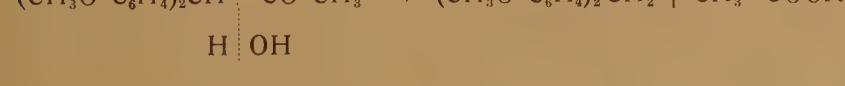
Dianisylmethan ist also gegen alkoholische Kalilauge beständig. Eine Spaltung in diesem Sinne ist also nicht möglich. Weiter könnte man sich vorstellen, daß erst eine Spaltung in p-Dianisylkarbinol und Acetaldehyd eintritt und dann Oxydation zum Keton. Da aber eine Probe des p-Dianisylkarbinols durch alkoholische Kalilauge keine Änderung erlitt, kann auch diese Art der Spaltung nicht eintreten.

Um festzustellen, ob der Luftsauerstoff die Oxydation bewirkt, wurde das Keton im Wasserstoffstrom erhitzt. Die alkoholische Kalilauge wirkte unter diesen Bedingungen überhaupt nicht auf das p-Dianisylaceton ein. Der Luftsauerstoff muß daher die Oxydation bedingen. Man kann sich den Vorgang vielleicht derart vorstellen, daß erst das tertiäre CH zu C(OH) oxydiert wird und dann unter Aufnahme eines zweiten Sauerstoffatoms Spaltung in p-Dianisylketon und Essigsäure eintritt.



Jedenfalls ist diese Oxydation höchst eigenartig, zumal bei den homologen Ketonen keine derartige Spaltung festgestellt wurde. Weitere Versuche mit ähnlich gebauten Ketonen wären von erhöhtem Interesse und würden darüber Aufschluß geben, ob hier ein besonderer Ausnahmefall vorliegt.

Um die normale Spaltung des p-Dianisylacetons zu erzwingen, wurde bei höherer Temperatur und in Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Bei einer Temperatur von 145° bis 150° trat in der Tat Spaltung in p-Dianisylmethan und Essigsäure ein.



Es wurden auf diese Weise die normalen Spaltungsprodukte erhalten.

c) asymm. o-Dianisylaceton.

Das o-Dianisylaceton wurde von alkoholischer Kalilauge bei 100° nicht gespalten.

d) asymm. Homo-o-Dianisylaceton.

Auch dieses Keton wurde von alkoholischer Kalilauge bei 100° nicht gespalten.

e) Riebelsches asymm. p-Ditolylaceton.

Das Riebelsche Keton wurde von alkoholischer Kalilauge bei 100° nicht angegriffen. Erst bei einer Temperatur von 125—130° trat Spaltung in p-Ditolylmethan und Essigsäure ein.

$$(CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \begin{matrix} CO \cdot CH_2 \\ | \\ H \quad OH \end{matrix} \rightarrow (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH_2 + CH_3 \cdot COOH$$

Da das p-Ditolylmethan bei 30° schmolz und nicht, wie in der Literatur[1]) angegeben ist, bei 22°, wurde es durch Analyse und Oxydation zum p-Ditolylketon als p-Ditolylmethan identifiziert. Durch Erhöhung der Temperatur war auch hier die normale Spaltung eingetreten.

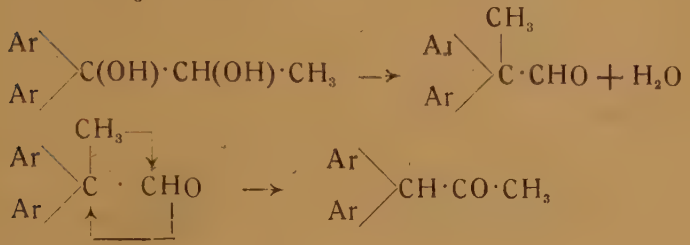
Aus diesen Versuchen läßt sich mit Sicherheit schließen, daß auch die beiden o-Dianisylverbindungen bei höherer Temperatur in derselben Weise gespalten werden. Die Spaltungsprodukte haben ergeben, daß die dargestellten Ketone asymm. disubstituierte Acetone sind. Daraus folgt für die vorliegenden Betrachtungen, daß die Radikalwanderung immer im gleichen Sinne verläuft. Bei allen Körpern besitzt die CH_3-Gruppe die größte Wanderungsfähigkeit. Auf Grund meiner Untersuchungen kommt man für den

---

[1]) Ador und Rilliet, B. 12, 2302 (1879).

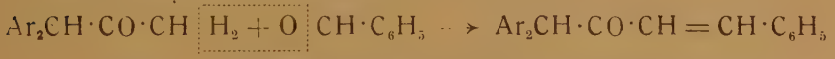
Mechanismus der Umwandlung von Glykol in Keton zu folgendem Ergebnis:

1. Umwandlung des Glykols in einen trisubstituierten Aldehyd unter Wasserabspaltung und Wanderung von CH_3.
2. Umlagerung dieses Aldehyds in Keton unter Wanderung von CH_3 und H.



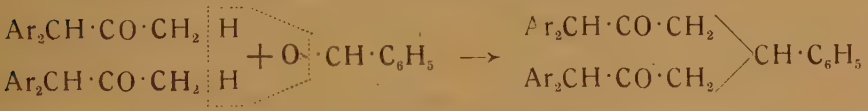
II. Kondensation mit Benzaldehyd.

Um in den dargestellten Ketonen die $CO \cdot CH_3$-Gruppe auf anderem Wege nachzuweisen, wurden die Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd dargestellt. Entsteht hierbei eine ungesättigte Benzalketonverbindung[1]),



so müssen die vorliegenden Körper Acetonderivate sein, da ein Acetophenonderivat nicht in dieser Weise reagieren kann.

Kondensieren sich zwei Molekeln Keton mit einem Mol Benzaldehyd zu einer Benzaldiketonverbindung[2]),



dann könnte auch die tertiäre CH-Gruppe, also auch ein Acetophenonderivat, in Reaktion getreten sein. Da aber in der Literatur keine analoge Reaktion gefunden wurde, ist diese Art der Kondensation nicht anzunehmen.

---

[1]) Harries, B. 24, 3180 (1891).

[2]) Cornelson u. v. Konstanecki, B. 29, 240 (1896).

a) **asymm. p-Dianisylaceton.**

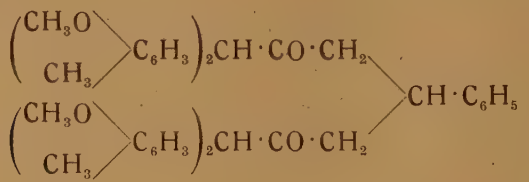
Bei der Kondensation dieses Ketons mit Benzaldehyd wurde ein Körper vom Smp. 118° erhalten, der gegen Kaliumpermanganat und Brom ungesättigte Eigenschaften zeigte. Es war eine Benzalketonverbindung entstanden, die folgende Konstitution besitzt:

$$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$$

Durch Analyse wurde die angenommene Formel bestätigt.

b) **asymm. Homo-o-Dianisylaceton.**

Hier wurde bei der Kondensation mit Benzaldehyd sofort ein gesättigter Körper vom Smp. 138° erhalten. Die Analysenwerte stimmten auf die Werte der Benzaldiketonverbindung. Wir müssen also folgende Konstitution annehmen:



c) **asymm. o-Dianisylaceton.**

Bei der Kondensation dieses Ketons mit Benzaldehyd wurde ein Körper erhalten, der bei 166° schmolz und folgende Eigenschaften hatte: Bromlösung wurde im Sonnenlicht nach einigen Minuten entfärbt. Kaliumpermanganat in Acetonlösung wurde nicht entfärbt, beim Zusatz von etwas Soda trat langsame Entfärbung ein. Es scheint hier die ungesättigte Benzalketonverbindung vorzuliegen.

$$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$$

Ein einwandfreier Beweis hierfür kann aber nicht geliefert werden.

Auch diese Versuche bestätigen, daß die vorliegenden Ketone asymm. disubstituierte Acetone sind. Die Radikalwanderung muß also immer im gleichen Sinne verlaufen.

Dimorphismus.

Wie schon im Anfang der Arbeit[1]) erwähnt wurde, existiert zu dem o-Dianisylpropylenglykol vom Smp. 110° noch ein dimorphes Glykol vom Smp. 123°. Diese hochschmelzende Form wurde durch Schmelzen und Erstarrenlassen aus der tiefschmelzenden Form erhalten. Auffallend war die Beständigkeit der tiefschmelzenden Form; denn letztere kristallisierte beim Impfen ihrer Lösung meistens unverändert wieder aus. Dagegen ließ sich die hochschmelzende Form durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol oder durch Impfen ihrer Lösung in die tiefschmelzende Form umwandeln. Die Beständigkeit der tiefschmelzenden Form geht besonders daraus hervor, daß zuweilen Gemische erhalten wurden, die einen unscharfen Schmelzpunkt zeigten. Ein ähnlicher Fall von Dimorphismus ist schon von Straus und Demus[2]) beim Dibiphenylkarbinol beobachtet worden.

Entmethylierung.

Es wurde versucht, die Methoxygruppe des p-Dianisylacetons nach der von Stoermer angegebenen Methode[3]) mit HBr zu spalten. Hierbei wurde ein Phenol erhalten, das weder durch Benzoylieren noch über das Na-Salz in reinem Zustande erhalten werden konnte.

Oxydation.

Bei der Oxydation des Homo-o-Dianisylacetons mit Chromsäure[4]) wurde eine Säure erhalten, die oberhalb von 240° schmolz. Da die Chromsäure auch auf die beiden am Kern haftenden Methylgruppen einwirken konnte, wurde das Reaktionsprodukt nicht weiter untersucht.

Bei der Behandlung mit Natriumhypochlorit[5]) blieb das Homo-o-Dianisylaceton unverändert.

---

[1]) Vgl. S. 5.
[2]) Straus u. Demus, B. 59, 2426 (1926).
[3]) Stoermer, B. 41, 321 (1908).
[4]) Houben-Weil, II, 41.
[5]) Einhorn, A. 243, 363 (1888).

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des asymm. p-Dianisylacetons.

1. Versuch.

Die aus 8 gr Magnesium und 62,3 gr p-Bromanisol[1]) erhaltene ätherische Lösung wurde tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von 23 gr Milchsäureester unter starker Kühlung versetzt. Die Magnesiumverbindung wurde mit Essigsäure und Wasser unter Kühlung mit Eis zersetzt. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein halbfestes gelblichbraunes Produkt, das aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Ligroin, Eisessig, Benzol, Aceton und Petroläther nicht kristallin erhalten wurde. Eine Probe wurde mit viel Wasser und wenigen Tropfen konzentrierter HCl im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Es trat teilweise Verkohlung ein. Einige Kristalle hatten sich gebildet, die aber wegen ihrer geringen Zahl nicht identifiziert werden konnten. Derselbe Versuch wurde mit Wasser und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure ausgeführt. Auch hierbei konnte man kein reines Produkt erhalten.

2. Versuch.

Diesmal wurde die Magnesiumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung mit Eis zersetzt. Das halbfeste Produkt wurde der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 200—220° (15 mm) destillierte die Hauptmenge über und erstarrte sofort in der Vorlage. Beim Umkristallisieren der Kristallmasse aus Petroläther fiel zuerst ein Körper vom Smp. 172° aus, der sich als p-Dianisyl[2]) erwies. Blau-

[1]) Dargestellt aus Anisol und PBr_5 nach Autenrieth und Mühlinghaus, B. 39, 4100 (1906).

[2]) Gillmeister, B. 30, 2849 (1897).

färbung beim Übergießen mit konz. Salpetersäure. Die Hauptmenge fiel in Form von feinen Nadeln vom Smp. 72° aus. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther.

Die Analyse ergab:

0,1760 gr Sbst. 0,4877 g CO_2 0,1075 g H_2O

$C_{17}H_{18}O_3$ (270) Ber. C: 75,92 % H: 6,66 %

Gef. C: 75,60 % H: 6,82 %

Zum Schluß fiel noch ein Körper aus, der bei 108° schmolz. Da er nur in sehr geringer Menge und nur mit dem Keton zusammen auskristallisierte, wurde ein Gemisch von beiden Substanzen verbrannt.

Die Analyse ergab:

0,1270 g Sbst. 0,3410 g CO_2 0,0756 g H_2O

$C_{17}H_{20}O_4$ (298) Ber. C: 70,80 % H: 6,80 %

$C_{17}H_{18}O_3$ (270) Ber. C: 75,92 % H: 6,66 %

Gef. C: 73,23 % H: 6,68 %

Die Analysenwerte liegen zwischen denen des Glykols und Ketons.

3. Versuch.

Die Magnesiumverbindung wurde mit ammonalkalischer Chlorammonlösung zersetzt. Zur Reinigung wurde das ziemlich feste Produkt im Vakuum destilliert. Es erstarrte sofort zu einem Kristallbrei. Aus Petroläther umkristallisiert, wurden feine Nadeln vom Smp. 72° erhalten.

Oxim.

Es wurden 2,7 g Keton in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,8 g Na-Acetat zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen der Lösung fiel das Oxim allmählich aus. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden feine Nadeln vom Smp. 141° erhalten.

Die Analyse ergab:

0,1412 g Sbst. 6,5 ccm N (20°, 752 mm)

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285) Ber. N: 4,9 %

Gef. N: 5,2 %.

Semikarbazon.

Es wurden 1 g Keton mit 0,7 g Semikarbazidchlorhydrat + 0,9 g Na-Acetat + 17 ccm Wasser + 8 ccm Alkohol zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung schied sich das Semikarbazon ab, das aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Feine Kristalle vom Smp. 130°.

Die Analyse ergab:

0,1057 g Sbst. 14,6 ccm N (18°, 754 mm)

$C_{19} H_{21} O_3 N_3$ (327) Ber. N: 12,85 %

Gef. N: 12,54 %.

Entmethylierung.

Eine Probe des p-Dianisylacetons wurde in der 10 fachen Menge Eisessig gelöst und soviel 48 %ige HBr-Lösung[1]) zugegeben, daß noch keine Fällung eintrat. Die Lösung wurde mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die dunkelviolette Lösung wurde in Wasser gegossen und mit Soda neutralisiert. Es fiel eine dunkle schmierige Masse aus, die in Natronlauge löslich war. Das Reaktionsprodukt konnte weder durch Lösungsmittel noch durch Vakuumdestillation in reinem Zustande erhalten werden.

Benzoylderivat.

Das Phenol wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, so daß es noch deutlich alkalisch war und mit Benzoylchlorid gelinde erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung wurde das sich abscheidende Öl halbfest. Alle Versuche, das Produkt zu reinigen, blieben erfolglos.

Na-Salz.

Die klare alkalische Lösung des Phenols wurde mit konz. Natronlauge versetzt. Es fiel ein bräunlicher Körper aus, der abgenutscht und in Wasser gelöst wurde. Beim Ansäuren der Lösung fiel wieder ein dunkelgefärbter Körper aus, der nicht rein erhalten werden konnte.

[1]) Stoermer, B. 41, 520 (1908).

Kondensation mit Benzaldehyd.

Es wurden 1,1 g des Ketons und 0,4 g Benzaldehyd in ca. 20 ccm Alkohol gelöst und mit 0,4 g 10 %iger Natronlauge versetzt[1]). Nach zweitägigem Stehen im geschlossenen Gefäß fielen Kristalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert bei 118° schmolzen. Kaliumpermanganat in Aceton gelöst wurde sofort entfärbt. Brom in Eisessiglösung wurde langsam aufgenommen.

Die Analyse ergab:

0,0943 g Sbst. 0,2780 g CO_2 0,056 g H_2O

$C_{24}H_{21}O_3$ (357) Ber. C: 80,45 % H: 6,15 %

Gef. C: 80,40 % H: 6,49 %

die Werte für die ungesättigte Benzalketonverbindung.

Nach einigen Tagen fiel noch ein zweiter Körper aus, der gegen Kaliumparmanganat und Brom beständig war. Er konnte wegen seiner geringen Menge nicht analysiert werden. Smp. 140—142°.

Spaltung mit alkoholischer Kalilauge.

1. Versuch.

Es wurden 2 g des Ketons mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in 25 ccm Alkohol zwei Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung fiel ein Körper aus, der aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen kristallisierte. Smp. 144°.

Die alkalische Mutterlauge wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und im Fraktionierkolben (bis 125°) überdestilliert. Das saure Destillat wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft. Der trockne Rückstand zeigte mit Arsenik erhitzt den charakteristischen Geruch des Kakodyls.

2. Versuch.

Das Keton wurde in der Kälte mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Nach mehreren Stunden war keine Einwirkung festzustellen.

[1]) Kostanecki u. Roßbach, B. 29, 1488 (1896).

3. Versuch.

Das Keton wurde 1 Minute lang mit alkoholischer Kalilauge erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung fiel ein festes Produkt aus. Aus Alkohol umkristallisiert schieden sich zuerst Blättchen vom Smp. 144° und dann Nadeln vom Smp. 72° ab.

Eine Mischprobe des bei 144° schmelzenden Körpers mit dem auf anderem Wege dargestellten p-Dianisylketon zeigte keine Depression.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholisch-alkalischer Lösung wurde das Oxim des p-Dianisylketons erhalten. Smp. 131—132°. Literatur-Smp. 133°.[1])

Spaltung im Wasserstoffstrom.

2 g des p-Dianisylaceton wurden mit 5 g Kalilauge und 25 ccm Alkohol im Wasserstoffstrom am Rückflußkühler erhitzt. Nach zwei Stunden wurde das Keton unverändert zurückgewonnen. Auch nach sechsstündigem Kochen wurde keine Spaltung festgestellt.

Erhitzen im Bombenrohr auf 125—130°.

Das Keton wurde mit alkoholischer Kalilauge im Bombenrohr eingeschlossen. Die Luft in der Röhre wurde vorher durch Stickstoff verdrängt. Es wurde 3 Stunden auf 125—130° erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung fiel das unveränderte Keton aus.

Erhitzen im Bombenrohr auf 145—150°.

Derselbe Versuch wurde bei einer Temperatur von 145—150° angestellt. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und der Alkohol abgedampft. Das sich abscheidende Öl wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjahren des Äthers hinterblieb ein halbfestes gelbliches Produkt. Dieses wurde mit Petroläther erhitzt und die Petrolätherlösung abgegossen. Aus dieser Lösung kristallisierte ein Körper aus, der nach nochmaligem Umkristallisieren bei 53° schmolz. Eine Mischprobe mit dem

[1]) Bösler, B. 14, 328 (1881).

aus dem Tiffeneauschen Keton erhaltenenen p-Dianisylmethan zeigte keine Depression.

Die alkalische Mutterlauge wurde mit verd. Salzsäure angesäuert. Hierbei schied sich ein Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein halbfestes bräunliches Produkt, das wegen seiner geringen Menge nicht identifiziert werden konnte. Die saure Lösung wurde destilliert (bis 125°), das Destillat mit Soda schwach alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft. Der trockne Rückstand zeigte mit Arsenik erhitzt den unangenehmen Geruch des Kakodyloxyds.

p-Dianisylkarbinol.

Es wurden 2 g des bei 72° schmelzenden p-Dianisylkarbinols mit 5 g KOH in 25 ccm Alkohol 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung fiel ein Körper vom Schmelzpunkt 72° aus, der keine Depression mit dem Ausgangsmaterial zeigte.

Darstellung des Homo-o-Dianisylpropylenoxyds.

Es wurden 86 g o-Brom-p-Methylanisol[1]) mit 8 g Magnesium in absolutem Äther in Reaktion gebracht. Dann wurden unter guter Kühlung 23 g Milchsäureester in Äther gelöst tropfenweise zugefügt. Die Magnesiumverbindung wurde unter Kühlung mit Eis mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein fester Körper, der aus verd. Alkohol umkristallisiert in kleinen glänzenden Kristallen ausfiel. Smp. 136°.

Die Versuche, das Oxim oder Semikarbazon dieses Körpers zu erhalten, blieben erfolglos.

Die Analyse ergab:

0,1314 g Sbst. 0,366 g CO_2 0,08748 g H_2O

$C_{19}H_{22}O_3$ (298) Ber. C: 76,5 % H: 7,38 %

Gef. C: 76,0 % H: 7,45 %.

---

[1]) Dargestellt aus p-Methylanisol und PBr_5 nach Autenrieth und Mühlinghaus, B. 29, 4102 (1906).

Das Oxyd wurde zwei Stunden mit Wasser gekocht, es blieb unverändert.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung ergab: 0,6638 g Sbst. in 14,0 g Benzol; eine Siedepunktserhöhung von: 0,47°.

Ber.: 298. Gef.: 267.

Umwandlung in das asymm. Homo-o-Dianisylaceton.

Eine Probe des Oxyds wurde mit 10 %iger Schwefelsäure drei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Es entstand ein zäher elastischer Körper, der nicht kristallin wurde. Das Produkt wurde im Vakuum destilliert. Das Destillat war eine zähe, farblose Masse, die aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel umkristallisiert werden konnte. Erst durch längeres Reiben mit Petroläther wurde das zähe Produkt fest und brüchig. Dasselbe wurde erreicht durch mehrtägiges Stehenlassen mit Petroläther. Durch Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittel wurden dünne, seidenglänzende Nadeln erhalten. Smp. 76°.

Die Analyse ergab:

0,1244 g Sbst. 0,3486 g CO_2 0,0834 g H_2O

$C_{19} H_{22} O_3$ (298) Ber. C: 76,5 % H: 7,38 %

Gef. C: 76,44 % H: 7,50 %.

Oxim.

Es wurden 2 g des Ketons in der 15—20 fachen Menge Alkohol gelöst und eine konz. wässrige Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g NaOH hinzugefügt[1]). Dann wurde zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wobei das Oxim gleich kristallin ausfiel. Aus Alkohol umkristallisiert, schmolz es bei 182°.

Die Analyse ergab:

0,1506 g Sbst. 6,0 ccm N (19° 754 mm)

$C_{19} H_{23} O_3 N$ (313) Ber. N: 4,47 %

Gef. N: 4,52 %.

[1]) Auwers, B. 22, 605 (1889).

Semikarbazon.

Es wurden 1,5 g des Ketons mit 0,7 g Semikarbazidchlorhydrat, 0,9 g Na-Acetat, 9 ccm Alkohol und 17 ccm Wasser zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei das Semikarbazon fest ausfiel. Beim Umkristallisieren aus verd. Alkohol bildete sich ein weißes Pulver vom Smp. 207°.

Die Analyse ergab:

0,1203 g Sbst. 12,95 ccm N (18° 750 mm)

$C_{20} H_{25} O_3 N_3$ (355) Ber. N: 11,83 %
Gef. N: 12,21 %.

Destillation des Oxyds unter gewöhnlichem Druck.

Bei der Destillation des Oxyds unter gewöhnlichem Druck ging ein gelbes dickflüssiges Öl über, das einen aldehydartigen Geruch zeigte.

Reaktion auf Aldehyd:

1. Eine Probe wurde mit ammonalkalischer Silbernitratlösung versetzt. Beim gelinden Erwärmen bildete sich sofort ein deutlicher Metallspiegel.
2. Eine in wenigen Tropfen Alkohol gelöste Probe wurde mit Bisulfitlösung im Überschuß versetzt. Es fielen Kristalle aus, die sich allmählich zu einem Kristallbrei[1]) anreicherten.

Bei den nächsten Destillationen wurde ein zähes halbfestes Produkt erhalten. Bei der Prüfung mit ammonalkalischer Silbernitratlösung bildete sich ein schwacher Metallspiegel. Mit Bisulfitlösung mehrere Stunden geschüttelt, schieden sich keine Kristalle ab.

Das Destillationsprodukt wurde im Vakuum destilliert. Die zähe, farblose Masse wurde durch längeres Reiben mit Petroläther fest. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmolz es bei 76°. Eine Mischprobe mit dem Homo-o-Dianisylaceton zeigte keine Depression.

---

[1]) Bisulfitverbindung.

Destillation mit gepulvertem Ton.

Das Oxyd wurde unter Zusatz von etwas gepulvertem Ton destilliert. Das Destillationsprodukt gab mit Silbernitrat eine geringe Abscheidung von Silber, mit Bisulfit kein Additionsprodukt.

Destillation mit Spuren von Soda.

Das Oxyd wurde unter Zusatz von Spuren Soda destilliert. Das Reaktionsprodukt gab keine Bisulfitverbindung. Mit Silbernitrat wurde, gelinde erwärmt, ein schwacher Metallspiegel erhalten.

Spaltung des Ketons mit NaOCl.

Eine Probe des Homo-o-Dianisylacetons wurde mit einer aus Chlorkalk und Soda frisch hergestellten Lösung von Natriumhypochlorit[1]) erwärmt. Es trat kein Chloroformgeruch auf. Aus der filtrierten Lösung trat beim Ansäuern mit schwefliger Säure keine Fällung ein.

Spaltung des Ketons mit Chromsäure.

1 g Keton wurde mit 1,1 g Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde verdünnt und sodaalkalisch gemacht. Die sodaalkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der ätherischen Lösung bestand aus dem Ausgangsketon. Beim Ansäuern der alkalischen Mutterlauge fiel ein gelblich gefärbtes Produkt aus, das oberhalb 240° unter Braunfärbung schmolz. In Soda war der erhaltene Körper leicht löslich.

Kondensation des Ketons mit Benzaldehyd.

1. Versuch.

Es wurden 1,2 g Keton und 0,4 g Benzaldehyd in 5 ccm Alkohol gelöst, mit 1 g 40 %iger Natronlauge versetzt und ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt[2]). Beim Verdünnen der Lösung fiel ein fester Körper aus, der aus Al-

[1]) Houben-Weyl, II, 119.

[2]) Kostanecki u. Roßbach, B. 29, 1493 (1896).

kohol in feinen Nadeln auskristallisierte. Smp. 138°. Gegen Kaliumpermanganat und Brom verhielt er sich indifferent.

2. Versuch.

Es wurden 1,2 g Keton und 0,4 g Benzaldehyd in 5 ccm Alkohol gelöst und mit 0,4 g 10 %iger Natronlauge versetzt. Nach 24 stündigem Stehen im geschlossenen Gefäß war das Gemisch zu einem Kristallbrei erstarrt. Letzterer wurde abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden feine Nadeln vom Smp. 138° erhalten. Eine Mischprobe mit dem aus dem 1. Versuch erhaltenen Körper zeigte keine Depression. Eine Probe wurde mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Der Körper wurde unverändert wiedergewonnen.

Die Analyse ergab:

0,1014 g Sbst. 0,2963 g CO_2 0,0604 g H_2O

$C_{45}H_{48}O_6$ (684) Ber. C: 79,18 % H: 6,77 %

Gef. C: 79,52 % H: 6,67 %

die Werte für die Benzaldiketonverbindung.

Spaltung des Ketons mit alkoholischer Kalilauge.

Es wurden 2 g Keton mit 5 g Ätzkali in 25 ccm Alkohol zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung fiel ein fester Körper aus, der bei 76° schmolz. Mit dem Ausgangsketon zeigte er keine Depression. Bei sechsstündigem Erhitzen wurde dasselbe Resultat erzielt.

Darstellung des asymm. o-Dianisylpropylenglykols.

Der aus 8 g Magnesium und 62,3 g o-Bromanisol[1]) in absolutem Äther erhaltenen Lösung wurden tropfenweise 23 g Milchsäureester unter Kühlung zugesetzt. Die Magnesiumverbindung wurde unter Kühlung mit Eis durch ammonalkalische Chlorammonlösung zersetzt. Die ätherische Lösung wurde abgehoben und die Mutterlauge nochmals mit Äther durchgeschüttelt, da das entstandene Produkt

[1]) Dargestellt aus o-Anisidin nach Gattermann, B. 23, 1222 (1890).

hierin verhältnismäßig schwer löslich war. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Es blieb ein fester Körper zurück, der mit etwas Äther gereinigt wurde. Beim Umkristallisieren aus wenig Alkohol wurden Kristalle erhalten, die bei 110° schmolzen.

Aus diesem Körper wurde weder ein Oxim noch ein Semikarbazon erhalten.

Die Analyse ergab:

0,1211 g Sbst. 0,3156 g CO_2 0,0755 g H_2O

$C_{17}H_{20}O_4$ (288) Ber. C: 70,80 % H: 6,9 %

Gef. C: 71,10 % H: 6,97 %

die Werte für das o-Dianisylpropylenglykol.

Dimorphes Glykol.

Das o-Dianisylpropylenglykol vom Smp. 110° wurde im Vakuum destilliert. Das Destillat erstarrte sofort in der Vorlage und zeigte einen Smp. von 123°. Dieser Körper gab weder ein Oxim noch ein Semikarbazon. Eine Mischprobe mit dem bei 110° schmelzenden Glykol zeigte keine Depression, aber einen unscharfen Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab:

0,1148 g Sbst. 0,2952 g CO_2 0,0716 g H_2O

$C_{17}H_{20}O_4$ (288) Ber. C: 70,80 % H: 6,9 %

Gef. C: 70,92 % H: 6,98 %

die Werte für das o-Dianisylpropylenglykol.

Dibenzoylderivat der beiden Glykole.

1. Versuch.

Je eine Probe der beiden Glykole wurde in stark alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid im Überschuß versetzt. Nach mehrtägigem Stehen war keine Reaktion eingetreten.

2. Versuch.

Es wurden 0,8 g der beiden Glykole mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (0,8 g) versetzt. Als Hilfsbasis und Lösungsmittel wurde Pyridin angewandt[1]). Außerdem wurde zur Lösung des Additionsproduktes etwas Chloroform

[1]) Einhorn u. Holland, A. 301, 75 (1898).

zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen trat keine Reaktion ein. Nun wurde zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wurde zur Bindung der Hilfsbase mit verd. Schwefelsäure versetzt und dann mit Äther ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung fiel gleich der darin schwer lösliche Ester aus. Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurde aus beiden Glykolen ein Körper vom Smp. 168° erhalten. Eine Mischprobe zeigte keine Depression.

Die Analyse ergab:

0,1189 g Sbst. 0,3259 g CO_2 0,0631 g H_2O

$C_{31}H_{28}O_6$ (496) Ber. C: 75,00 % H: 5,65 %

Gef. C: 74,77 % H: 5,94 %

die Werte für den Dibenzoesäureester des Glykols.

Umwandlung der dimorphen Glykole ineinander.

Aus der α-Form (Smp. 110°) wurde durch Vakuumdestillation oder Schmelzen und Wiedererstarrenlassen die β-Form (Smp. 123°) erhalten. Beim Impfen der α-Form in alkoholischer Lösung mit β-Form kristallisierte meistens die α-Form, manchmal die β-Form aus. Wurde die β-Form aus verd. Alkohol umkristallisiert, so wurde immer die α-Form erhalten. Beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol und Benzol blieb die β-Form als solche bestehen. Wurde die Lösung der β-Form mit α-Form geimpft, so fiel die α-Form aus. Die stark alkalische Lösung der β-Form hatte sich nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in die α-Form umgewandelt.

Darstellung des asymm. o-Dianisylacetons.

1. Versuch.

Es wurde 1 g Glykol unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das Destillat erstarrte sofort zu einer Kristallmasse. Der weiße kristalline Körper schmolz bei 112°. Eine Mischprobe mit den beiden Glykolen zeigte eine deutliche Depression.

2. Versuch.

Es wurden 5 g Glykol unter gewöhnlichem Druck destilliert. Das Destillat erstarrte allmählich und schmolz

unscharf unterhalb 100°. Das Produkt wurde nochmals destilliert und erstarrte sofort. Smp. 112°.

3. Versuch.

Eine Probe des Glykols wurde mit 10 % Schwefelsäure drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es wurde ein festes Produkt erhalten, das aus wenig Alkohol umkristallisiert wurde. Smp. 112°. Eine Mischprobe mit dem durch Destillation gewonnenen Keton zeigte keine Depression.

Die Analyse ergab:

0,1232 g Sbst. 0,3444 g CO_2 0,0739 g H_2O

$C_{17}H_{18}O_3$ (270) Ber. C: 75,92 % H: 6,66 %
Gef. C: 76,22 % H: 6,72 %.

Oxim.

Es wurden 2 g des Ketons in der 10—15 fachen Menge Alkohol gelöst und mit 1 g Hydroxylaminchlorhydrat + 2 g Ätznatron in konz. wässriger Lösung versetzt. Nach zweistündigem Erhitzen am Rückflußkühler wurde die Lösung mit HCl angesäuert, wobei das Oxim ausfiel. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 182°.

Die Analyse ergab:

0,1093 g Sbst. 5,0 ccm N (20° 752 mm)

$C_{17}H_{19}O_3N$ (285) Ber. N: 4,9 %
Gef. N: 5,15 %.

Semikarbazon.

Es wurde 1 g Keton mit 0,7 g Semikarbazidchlorhydrat, 0,9 g Na-acetat, 9 ccm Alkohol und 17 ccm Wasser zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das sich bildende Semikarbazon fiel schon z. T. in der Hitze, ganz in der Kälte aus. Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurden lange Nadeln vom Smp. 217° erhalten.

Die Analyse ergab:

0,1146 g Sbst. 13,15 ccm N (18° 756 mm)

$C_{18}H_{21}O_3N_3$ (327) Ber. N: 12,85 %
Gef. N: 13,15 %.

Kondensation des Ketons mit Benzaldehyd.

Es wurden 1,1 g des Ketons mit 0,4 g Benzaldehyd in 5 ccm Alkohol gelöst und mit 0,4 g 10 %iger Natronlauge versetzt. Nach mehrtägigem Stehen im geschlossenen Gefäß waren Kristalle ausgefallen, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Smp. 166°. Eine Probe hiervon wurde in Aceton gelöst und mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung versetzt. Die Färbung des Permanganats blieb erhalten. Diese Lösung wurde mit einigen Tropfen verd. Sodalösung versetzt. Nach einigen Minuten trat Entfärbung ein. Eine zweite Probe wurde mit Brom in Chloroformlösung versetzt. Im Sonnenlicht wurde die Lösung langsam entfärbt.

Spaltung des Ketons mit alkoholischer Kalilauge.

Es wurden 2 g Keton mit 5 g Ätzkali in 25 ccm Alkohol zwei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung fiel das Ausgangsketon quantitativ aus. Bei sechsstündigem Erhitzen wurde dasselbe Resultat erzielt.

Das Tiffeneausche[1])
(1) p-Dianisyl-(2)-Phenyläthanon.

Dieses Keton wurde nach der von Tiffeneau angegebenen Methode[1]) durch Erhitzen mit 20 %iger Schwefelsäure dargestellt. Das Reaktionsprodukt war eine glasige, zähe Masse, die durch Reiben mit Methylalkohol fest und brüchig wurde. Der feste Anteil wurde durch Abnutschen von der Mutterlauge getrennt. Die eingedampfte Mutterlauge war ein öliges Produkt, das aus ammonalkalischer Silbernitratlösung geringe Mengen von Metall abschied. Aus dem festen Anteil wurden durch mehrfaches Umkristallisieren farblose Kristalle erhalten, die bei 75° scharf schmolzen. Die Literatur[2]) gibt einen Smp. von 57° an.

---

[1]) Tiffeneau u. Oréchow, C. 1921. III, 1085.

[2]) Tiffeneau u. Oréchow, C. 1921, III, 1085: Tiffeneau, Bull. Soc. Chemie de France (4) 29, 422.

Spaltung mit alkoholischer Kalilauge.

1. Versuch.

Das Tiffeneausche Keton wurde mit alkoholischer Kalilauge erhitzt. Es wurde ein Körper erhalten, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 53° schmolz.

2. Versuch.

Das Tiffeneausche Keton wurde mit alkoholischer Kalilauge im Wasserstoffstrom drei Stunden lang erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung fiel ein Körper aus, der aus Alkohol umkristallisiert ebenfalls bei 53° schmolz. Eine Mischprobe mit dem aus p-Dianisylaceton erhaltenen p-Dianisylmethan zeigte keine Depression. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wurde das p-Dianisylketon vom Smp. 144° erhalten.

Darstellung des Riebelschen[1]) asymm. Diphenylacetons.

1. Versuch.

Das asymm. Diphenylpropylenglykol wurde mit 10%iger Schwefelsäure drei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Das feste Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 61°. Die bei 46° schmelzende Form wurde nicht erhalten.

2. Versuch.

Es wurden 2 g des Diphenylpropylenglykols unter gewöhnlichem Druck destilliert. Die Hauptmenge ging bei 310—320° über und erstarrte in der Kälte zu einem Kristallbrei. Smp. 61°.

Spaltung mit alkoholischer Kalilauge.

Es wurden 2 g Keton und 5 g Ätzkali in 25 ccm Alkohol gelöst und drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wurde verdünnt, wobei ein Öl ausfiel, das nach dem Verdampfen des Alkohols mit Äther

[1]) Stoermer, B. 49, 2304 (1906).

aufgenommen wurde. Nach dem Verjahren des Äthers hinterblieb ein Öl, das durch Destillation gereinigt wurde. Das Destillat erstarrte bei Kühlung mit Eis zu einem Kristallbrei. Smp. 26°.

Die Mutterlauge wurde mit Schwefelsäure angesäuert und destilliert (bis 125°). Das saure Destillat wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft. Der trockne Rückstand wurde mit Arsenik erhitzt und zeigte dabei den Geruch des Kakodyloxyds.

Spaltung im Wasserstoffstrom.

Derselbe Versuch wurde im Wasserstoffstrom ausgeführt. Als Spaltungsprodukte wurden nachgewiesen Diphenylmethan Smp. 26° und Essigsäure.

Das Riebelsche[1]) p-Ditolylaceton.

Zur Reinigung des p-Ditolylacetons wurde das Oxim dargestellt. Es wurde versucht, das Oxim mit verd. Schwefelsäure zu spalten. Nach dreistündigem Erhitzen wurde kaum eine Einwirkung festgestellt. Beim Erhitzen mit Bisulfit und Eisessig wurde das Oxim nicht gespalten. Das Semikarbazon wurde drei Stunden mit verd. Salzsäure erhitzt. Es wurde ein Öl erhalten, das im Vakuum destilliert den Siedepunkt des p-Ditolylacetons zeigte.

Spaltung des Ketons mit alkoholischer Kalilauge.

Es wurden 2 g des öligen Ketons mit 4 g Ätzkali in 20 ccm Alkohol am Rückflußkühler erhitzt. Beim Verdünnen der Lösung fiel ein Öl aus, das im Vakuum destilliert den Siedepunkt des p-Ditolylacetons zeigte. Mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkalisch-alkoholischer Lösung erhitzt, fiel alles fest aus. Es wurde das zugehörige Oxim[2]) Smp. 171° erhalten.

[1]) Stoermer u. Riebel, B. 39, 2304 (1906).
[2]) ebenda.

Spaltung im Bombenrohr bei 125—130°.

Der gleiche Versuch wurde im Bombenrohr ausgeführt. Es wurde drei Stunden auf 125—130° erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und das sich hierbei abscheidende Öl mit Äther aufgenommen, Nach dem Verjahren des Äthers wurde es im Vakuum destilliert. Das ölige Destillat erstarrte beim Kühlen mit Eis zu einem Kristallbrei. Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurden kleine weiße Nadeln vom Smp. 30° erhalten. Die Literatur[1]) gibt einen Schmelzpunkt von 22° für das p-Ditolylmethan an.

Die Analyse ergab:

8,510 mg Sbst. 28,513 mg CO_2 6,718 mg H_2O

$C_{15}H_{16}$ (196) Ber. C: 91,84 % H: 8,16 %

Gef. C: 91,41 % H: 8,83 %

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung wurde hieraus das p-Ditolylketon[2]) Smp. 92° erhalten.

Die alkalische Mutterlauge wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und destilliert (bis 125°). Das saure Destillat wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht und zur Trockne eingedampft. Der trockne Rückstand zeigte mit Arsenik erhitzt den Geruch des Kakodyls.

[1]) Beilstein, II, 238.

[2]) Weiler, B. 7, 1183 (1874).

Vorstehende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Stoermer im Chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Stoermer, für das stets bewiesene Interesse und Entgegenkommen meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich August Christian V a g t, Sohn des verstorbenen Gymnasialprofessors Theodor Vagt und seiner Ehefrau Mathilde, geb. Witte, wurde am 30. Mai 1900 zu Rostock geboren. Ostern 1906 kam ich auf die Schule, Ostern 1909 auf das Realgymnasium zu Rostock. Im Frühling 1918 trat ich bei der Kaiserl. Marine ein, erst als Heizer, dann als Vize-Seekadett. Nach der Revolution war ich im Grenzschutz bei der Freiw. Sturm-Abt. Schlichtingsheim tätig. Im September 1919 kehrte ich aus dem Grenzschutz zurück und ging als Gastschüler auf das Realgymnasium zu Rostock, wo ich im Juni 1920 die Kriegsreifeprüfung bestand. Seit dem W.-S. 1920/21 studiere ich in Rostock Chemie. Im Dezember 1922 bestand ich das erste und im Mai 1924 das zweite Verbandsexamen. Seit der Zeit habe ich die Bearbeitung vorliegender Dissertation unternommen.

Ich besitze die Mecklenburg-Schwerinsche Staatsangehörigkeit.